

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. August 2005 (11.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/073176 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 253/30**,
255/07

Peter [DE/DE]; Maria-Mandel-Str.18, 68519 Viernheim
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000770

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Januar 2005 (27.01.2005)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 004 717.0 29. Januar 2004 (29.01.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHEIDEL, Jens**
[DE/DE]; Büttemer Weg 12, 69493 Hirschberg (DE).
MILLER, Christian [DE/DE]; Franz-Fluch-Strasse
3, 67152 Ruppertsberg (DE). **BAUMANN, Robert**
[DE/DE]; E 7, 23, 68159 Mannheim (DE). **JUNGKAMP,**
Tim [DE/BE]; Magnoliaaan 19, B-2950 Kapellen
(BE). **BARTSCH, Michael** [DE/DE]; Konrad-Ade-
nauer-Str. 38, 67433 Neustadt (DE). **HADERLEIN, Gerd**
[DE/DE]; Hochgewanne 93a, 67269 Grünstadt (DE).
LUYKEN, Hermann [DE/DE]; Brüsseler Ring 34, 67069
Ludwigshafen (DE). **SIEGEL, Wolfgang** [DE/DE];
Goethestr.34b, 67117 Limburgerhof (DE). **BASSLER,**

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HOMOGENEOUS ISOMERIZATION OF CIS-2-PENTENE NITRILE TO FORM 3-PENTENE NITRILE

(54) Bezeichnung: HOMOGENE ISOMERISIERUNG VON CIS-2-PENTENNITRIL ZU 3-PENTENNITRIL

(57) Abstract: The invention relates to a method for isomerization of pentene nitrile in an educt flow, wherein isomerization is performed on a homogeneously dissolved catalyst.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Isomerisierung von Pentennitril in einem Eduktstrom, wobei die Iso-
merisierung an einem homogen gelösten Katalysator erfolgt.



WO 2005/073176 A1

Homogene Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu 3-Pentennitril

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Isomerisierung von Pentennitril in einem Eduktstrom.

Adipodinitril ist ein wichtiges Ausgangsprodukt in der Nylonherstellung, das durch zweifache Hydrocyanierung von 1,3-Butadien erhalten wird. In der ersten Hydrocyanierung
10 wird das 1,3-Butadien zu 3-Pentennitril hydrocyaniert, wobei als Nebenprodukte hauptsächlich cis-2-Pentennitril, 2-Methyl-3-butennitril, 2-Methyl-2-butennitril, C₆-Nitrile und Methylglutarnitril erhalten werden. In einer zweiten, sich anschließenden Hydrocyanierung wird 3-Pentennitril mit Cyanwasserstoff zu Adipodinitril umgesetzt. Beide Hydrocyanierungen werden durch Nickel(0)-Phosphor-Komplexe katalysiert. Dabei kann das
15 cis-2-Pentennitril – im Gegensatz zu 3-Pentennitril, beispielsweise trans-3-Pentennitril – in Gegenwart der Nickel(0) enthaltenden Katalysatoren nicht zu Adipodinitril hydrocyaniert werden. Hierdurch wird die Ausbeute der Adipodinitril-Synthese herabgesenkt.

Wünschenswert ist es demnach, cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril zu isomerisieren, um dieses dann wieder in die Adipodinitril-Synthese zurückführen zu können.
20

US 3,526,654 offenbart die Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril in Gegenwart von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Natrium-Calcium-Silikat, wobei die Katalysatoren in verschiedenen Modifikationen vorliegen. Die Isomerisierung wird
25 in der Flüssig- oder Gasphase bei Temperaturen von 25 °C bis 500 °C durchgeführt. Dieses Verfahren ist aufgrund eines geringen Umsatzes und einer langen Isomerisierungsdauer unwirtschaftlich. Im Allgemeinen kann die Geschwindigkeit einer Isomerisierung durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur angehoben werden. Dieses ist in der vorliegenden Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril aber
30 nicht zweckdienlich, da im Fall von Pentennitrilen eine Erhöhung der Reaktionstemperatur innerhalb des in der US 3,526,654 offenbarten Temperaturbereichs zu einer Bildung einer technisch inakzeptablen hohen Menge an Oligomeren und Polymeren führt.

Die DE-A-103 23 803 beschreibt die Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu 3-Pentennitril an Aluminiumoxid als Katalysator. Hierbei werden im Allgemeinen Ausbeuten von 30 % bezüglich cis-2-Pentennitril erzielt. Wird der Umsatz an cis-2-Pentennitril erhöht, kommt es zu einer verstärkten Bildung von trans-2-Pentennitril gegenüber der gewünschten Bildung von trans-3-Pentennitril.

40 Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Isomerisierung insbesondere von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril mit Umsätzen bezüglich des Isomerisierungsedukts ermöglicht, die wirt-

2

schaftlich vertretbar sind. Dabei soll gleichzeitig eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute von trans-3-Pentennitril bezüglich cis-2-Pentennitril erreicht werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird gelöst durch ein Verfahren zur Isomerisierung von Pentennitrilen in einem Eduktstrom.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Isomerisierung an mindestens einem homogen gelösten Katalysator stattfindet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril isomerisiert

Bei einer Isomerisierung von cis-2-Pentennitril kann der Eduktstrom weitere Bestandteile enthalten, die insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus C5-Mononitrilen, C6-Dinitrilen, aliphatischen C1- bis C16-Alkanen, cyclischen C1- bis C16-Alkanen, aliphatischen C1- bis C16-Alkenen, cyclischen C1- bis C16-Alkenen, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus trans-3-Pentennitril, trans-2-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril, Methylglutarsäuredinitril, Ethylbernsteinsäuredinitril, Adipodinitril, Valeriansäurenitril, Cyclohexan, Methylcyclohexan, n-Heptan, n-Octan, Vinylcyclohexan, Ethylidencyclohexen und Vinylcyclohexen.

Der Gehalt an cis-2-Pentennitril in dem Eduktstrom beträgt vorzugsweise 0,5 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 98 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 97 Gew.-%.

Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Eduktstrom, der cis-2-Pentennitril enthält, fällt im Allgemeinen in an sich bekannten Verfahren an. Ein Beispiel hierfür ist ein Verfahren zur Hydrocyanierung von 3-Pentennitril, wobei unter 3-Pentennitril trans-3-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, deren Gemische oder eine cis- bzw. trans-3-Pentennitril enthaltende Mischung verstanden wird. Alternativ kann der Eduktstrom aus einer Hydrocyanierung von 4-Pentennitril oder 4-Pentennitril enthaltenden Mischungen zu Adipodinitril stammen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren in ein Hydrocyanierungsverfahren zur Herstellung von Adipodinitril integriert werden.

Ausführungsform I

Die erfindungsgemäße Isomerisierung kann in einer ersten bevorzugten Ausführungsform in jeder geeigneten dem Fachmann bekannten Apparatur durchgeführt werden. Für die Reaktion kommen somit übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed., Vol. 20, John Wiley

& Sons, New York, 1996, Seiten 1040 bis 1055 beschrieben sind, wie Rührkesselreaktoren, Schlaufenreaktoren, Gasumlaufreaktoren, Blasensäulenreaktoren oder Rohrreaktoren, bevorzugt Rohrreaktoren, jeweils gegebenenfalls mit Vorrichtungen zur Wärmeübertragung. Die Reaktion kann in mehreren, wie zwei oder drei, Apparaten durchgeführt werden.

Nach der Reaktion wird der Reaktionsaustrag vorzugsweise destillativ aufgearbeitet.

Diese Destillation kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Vorrichtung durchgeführt werden. Für die Destillation geeignet sind Vorrichtungen, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed., Vol. 8, John Wiley & Sons, New York, 1996, Seiten 334 bis 338 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen, Füllkörperkolonnen, die auch als Trennwandkolonnen betrieben werden können. Diese Destillationsvorrichtungen sind jeweils mit geeigneten Vorrichtungen zur Verdampfung, wie Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Mehrphasenwendelrohrverdampfer, Naturumlaufverdampfer oder Zwangsumlaufentspannungsverdampfer, sowie mit Vorrichtungen zur Kondensation des Brüdenstroms ausgerüstet. Die Destillation kann dabei in mehreren, wie zwei oder drei Vorrichtungen, durchgeführt werden. Die Destillation kann zudem einstufig im Sinne einer Teilverdampfung des Zulaufstroms erfolgen.

Dabei wird im Sumpf ein an Isomerisierungsprodukt, vorzugsweise 3-Pentennitril, gegenüber dem Reaktionsaustrag angereicherter Strom als Sumpfstrom und ein an Isomerisierungsprodukt, vorzugsweise 3-Pentennitril, gegenüber dem Reaktionsaustrag abgereicherter Strom als Kopfstrom erhalten. Der Sumpfstrom kann vorzugsweise einem Verfahren zur Hydrocyanierung von 3-Pentennitril zugeführt werden, wobei gegebenenfalls vorher verbliebener homogen gelöster Katalysator in geeigneter Weise, vorzugsweise destillativ, abgetrennt wird.

Demgemäß erfolgt die Durchführung des Verfahrens gemäß Ausführungsform I vorzugsweise in einer Apparateverschaltung, umfassend mindestens einen Reaktor und mindestens eine Destillationsvorrichtung, wobei die Reaktoren, falls mehr als ein Reaktor verwendet wird, unmittelbar hintereinander geschaltet sind und die Destillationsvorrichtungen, falls mehr als eine Destillationsvorrichtung verwendet wird, unmittelbar hintereinander geschaltet sind und wobei die mindestens eine Destillationsvorrichtung hinter dem mindestens einen Reaktor angeordnet ist.

Unter „unmittelbar hintereinander geschaltet“ und „wobei die mindestens eine Destillationsvorrichtung hinter dem mindestens einen Reaktor angeordnet ist“ wird im Sinne der vorliegenden Erfindung verstanden, dass die Reaktoren ohne Unterbrechung durch Destillationsvorrichtungen in Reihe geschaltet sind, so dass der Isomerisierungsstrom

erst nach dem Durchlaufen durch alle vorhanden Reaktoren in die erste Destillationsvorrichtung geführt wird.

Ausführungsform II

5

Eine Möglichkeit zur Erhöhung des Umsatzes ist die Entfernung des Reaktionsproduktes der Isomerisierung, um somit das Gleichgewicht auf die Seite des gewünschten isomerisierten Pentennitrils zu verschieben. Eine Möglichkeit, das isomerisierte Pentennitril aus dem Gleichgewicht zu entfernen, besteht darin, den höheren Siedepunkt des isomerisierten Pentennitrils im Vergleich zu dem zu isomerisierenden Pentennitril auszunutzen. Daraus ergibt sich zunächst eine zweite bevorzugte Ausführungsform.

10

In dieser zweiten bevorzugten Ausführungsform werden mindestens zwei Apparateverschaltungen gemäß Ausführungsform I so in Reihe geschaltet, dass der Kopfstrom der Destillationsvorrichtung, der an Isomerisierungsprodukt, vorzugsweise 3-Pentennitril abgereichert wurde, als Eduktstrom der in der Kaskade folgenden Apparateverschaltung gemäß Ausführungsform I verwendet wird. Die Sumpfströme können getrennt oder gemeinsam gegebenenfalls von verbliebenem homogen gelösten Katalysator in geeigneter Weise, vorzugsweise destillativ, befreit und anschließend zum Beispiel einem Verfahren zur Hydrocyanierung von 3-Pentennitril zugeführt werden. Besonders bevorzugt ist es, die Sumpfströme gemeinsam aufzuarbeiten und dabei noch nicht umgesetztes cis-2-Pentennitril ebenfalls abzutrennen und wieder als Eduktstrom in die Kaskade einzuführen. Der Katalysatorstrom kann vollständig in den Reaktor der ersten Apparateverschaltungen gemäß Ausführungsform I geführt werden oder aufgeteilt und in Teilen jeweils in die Reaktoren der in Reihe geschalteten Apparateverschaltungen gemäß Ausführungsform I geführt werden.

20

25

Das Verfahren gemäß Ausführungsform II erfolgt somit vorzugsweise in mehr als einer Apparateverschaltung, wobei die einzelnen Apparateverschaltungen hintereinander in Reihe angeordnet sind und die einzelnen Apparateverschaltungen mindestens einen Reaktor und mindestens eine Destillationsvorrichtung umfassen, wobei die Reaktoren der einzelnen Apparateverschaltungen, falls mehr als ein Reaktor in der jeweiligen Apparateverschaltung verwendet wird, unmittelbar hintereinander geschaltet sind und die Destillationsvorrichtungen der einzelnen Apparateverschaltungen, falls mehr als eine Destillationsvorrichtung in der jeweiligen Apparateverschaltung verwendet wird, unmittelbar hintereinander geschaltet sind und wobei die mindestens eine Destillationsvorrichtung hinter dem mindestens einen Reaktor in der jeweiligen Apparateverschaltung angeordnet ist.

30

35

Der Katalysatorstrom in den Ausführungsformen I und II kann aus frisch eingesetztem Katalysator bestehen und gegebenenfalls rückgeführten Katalysator enthalten, der bei der Abtrennung aus dem mindestens einen Sumpfstrom anfällt.

40

Ausführungsform III

5 Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung des Umsatzes durch die Entfernung des Reaktionsproduktes der Isomerisierung aus dem Gleichgewicht stellt die Ausführungsform III dar.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren kann gemäß der dritten bevorzugten Ausführungsform in einer Destillationskolonne, mindestens umfassend eine Sumpfzone, eine Reaktionszone und eine Kopfzone, durchgeführt werden. Dabei sind Sumpfzone, Reaktionszone und Kopfzone in der vorgegebenen Reihenfolge von unten nach oben in der Destillationskolonne angeordnet. Es ist dabei nicht ausgeschlossen, dass auch in der Sumpf- oder Kopfzone noch Reaktion stattfindet.

15 Falls die Isomerisierung in einer Destillationskolonne durchgeführt wird, so kann die Destillationskolonne zusätzlich Einbauten mit destillativer Trennwirkung umfassen. Diese zusätzlichen Einbauten sind vorzugsweise oberhalb der Reaktionszone angeordnet. In der oberen Trennzone, d.h. der Trennzone oberhalb der Reaktionszone, werden leicht siedende Nebenkompenten weitgehend von schwer siedenden Komponenten abgetrennt. So wird hier beispielsweise gegebenenfalls mit dem Eduktstrom
20 eingetragenes E-2-Methyl-2-butennitril von trans-3-Pentennitril und trans-2-Pentennitril getrennt. Ebenso kann aus nicht isomerisiertem cis-2-Pentennitril trans-3-Pentennitril und trans-2-Pentennitril abgereichert werden.

25 Durch die Trennwirkung der Einbauten in der Reaktionszone wird das schwer siedende Isomerisierungsprodukt weitgehend von leicht siedenden Komponenten abgetrennt. So werden z.B. trans-2-Pentennitril und trans-3-Pentennitril von nicht umgesetztem cis-2-Pentennitril getrennt.

30 Diese Trennungen sind nur beispielhaft aufgeführt und sind nicht einschränkend. Die Aufteilung der Kolonne in eine rein destillative Trennzone und eine Reaktionszone ist bestimmt durch die Zulaufstelle des den Katalysator enthaltenden Mediums und das Verdampfungsverhalten des Katalysators bei den vorherrschenden Druck- und Temperaturbedingungen.

35 Bei optimaler Kolonnenkonfiguration kann das gesamte cis-2-Pentennitril des Eduktstroms ohne zusätzlichen Reaktor umgesetzt werden und das gesamte trans-3-Pentennitril im Sumpf ohne zusätzlichen Trennapparat erhalten werden. Dabei sind die zusätzlichen Einbauten mit destillativer Trennwirkung (Trennzone) im Allgemeinen von
40 Vorteil, aber nicht zwingend notwendig.

Trenn- und Reaktionszone der gegebenenfalls verwendeten Destillationskolonne bestehen im Allgemeinen aus mehreren unterschiedlichen Teilbereichen mit unterschiedlichen Funktionen. Die Teilbereiche unterscheiden sich durch die Aufgabe des Transportes von Gas zum Kopf der Kolonne und die Aufgabe des Ableitens von Flüssigkeit in Richtung des Kolonnensumpfes. Zudem können Flüssigkeitsverteiler innerhalb der Reaktionszone notwendig sein, um eine optimale Verteilung von Flüssigkeit über den Kolonnenquerschnitt zu gewährleisten. Auch Einbauten zum Eintragen von Wärme in die Kolonne können sich in der Reaktionszone befinden.

10 Zum Erzielen der destillativen Trennwirkung der Destillationskolonne werden Einbauten mit destillativer Trennwirkung verwendet. Als Einbauten für die Destillationskolonnen werden vorzugsweise strukturierte Blechpackungen, strukturierte Gewebepackungen, Glockenböden, Dual-flow-Böden oder Schüttungen aus Füllkörpern oder Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Klassen von trennwirksamen Einbauten
15 verwendet.

Vorzugsweise werden auch Kolonneneinbauten mit hoher Trennstufenzahl wie Metallgewebepackungen oder Blechpackungen mit geordneter Struktur, beispielsweise Sulzer MELAPAK, Sulzer BX, Montz B1-Typen oder Montz A3-Typen, verwendet. Zur
20 Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet man vorzugsweise Destillationskolonnen, die, umfassend die Reaktions- und Trennzonen, 10 bis 100 Böden, besonders bevorzugt 10 bis 60 Böden, aufweisen. Entsprechendes gilt für die sogenannten theoretischen Böden bei anderen Kolonneneinbauten.

25 Die Dimension der Reaktionszone der Destillationskolonne richtet sich nach dem angestrebten Umsatzgrad und der Menge an cis-2-Pentennitril im Eduktstrom. Der Zulauf des den Katalysator enthaltenden Mediums erfolgt vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 5 theoretische Destillationsstufen unterhalb des Kopfabzugs, insbesondere über die Zulaufstelle, an der auch der Rücklauf auf die Kolonne geführt wird.

30 Der Katalysator kann mit oder getrennt vom Eduktstrom auf die Kolonne gegeben werden.

Der oder die Eduktströme, hier nur als der Eduktstrom bezeichnet, können über verschiedene Zulaufstellen der Kolonne zugeführt werden.
35

In der Destillationskolonne werden Druck und Temperatur vorzugsweise so eingestellt, dass sich hohe Reaktionsgeschwindigkeiten bei ausreichend hoher Selektivität ergeben. Dabei wird der Druck in der Kopfzone vorzugsweise so eingestellt, dass die Temperatur in der Sumpfzone zwischen 30 und 300 °C, bevorzugt zwischen 40 und 250 °C, insbesondere zwischen 50 und 200 °C, beträgt. Die Verweilzeit in der Destillations-
40

kolonne beträgt vorzugsweise 1 Minute bis 10 Stunden, besonders bevorzugt 12 Minuten bis 3 Stunden.

Die optimalen Temperatur- und Druckverhältnisse werden im Allgemeinen durch die Einbindung der Isomerisierung in ein Verfahren, beispielsweise die zweifache Hydrocyanierung von 1,3-Butadien zu Adipodinitril, und die Arbeitstemperatur des Katalysators bestimmt. Die Einstellung des Drucks kann dabei mit einer Vakuumpumpe und/oder einer Druckregleinrichtung geschehen, so dass die Druckverhältnisse den Anforderungen des Verfahrens angepasst sind.

Zur Erhöhung der Verweilzeit in der Reaktionszone ist es möglich, einen Teilstrom durch eine oder mehrere Seitenabzüge aus der Destillationskolonne durch einen oder mehrere Behälter zu leiten und gegebenenfalls mit Hilfe jeweils einer Pumpe die diese Behälter verlassenden Teilströme wieder in die Kolonne zurückzuführen. Die Behälter können dabei mit heterogenem Katalysator gefüllt werden. Dabei ist eine bevorzugte Ausführungsform dadurch gegeben, dass die Behälter beheizt werden. Die Temperatur in den Behältern sollte vorzugsweise der Temperatur der Flüssigphase auf dem Abzugsboden entsprechen.

Es hat sich ferner als vorteilhaft erwiesen, wenn die Wärmezufuhr in das Destillationssystem, bestehend aus der Destillationskolonne und gegebenenfalls dem Behälter oder den Behältern, nicht nur über den Verdampfer, sondern zusätzlich über außenliegende Wärmetauscher oder über sich direkt auf den Kolonneneinbauten befindliche Wärmetauscher erfolgt.

Es ist zudem möglich, aus der Kolonne an beliebigen Stellen über Seitenabzüge Teilströme abzuziehen. So ist es beispielsweise auch möglich, die Kolonne unter totalem Rücklauf zu betreiben und über einen Seitenabzug unterhalb der Katalysatorpackung aber oberhalb des Zulaufs Zwischensieder im Siedebereich zwischen dem zu isomerisierenden Pentennitril und dem isomerisierten Pentennitril auszuschleusen.

Falls in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Destillationskolonne verwendet wird, so reichert sich am Kopf der Kolonne nicht umgesetztes zu isomerisierendes Pentennitril und gegebenenfalls leichter als zu isomerisierendes Pentennitril siedende Komponenten aus dem Eduktstrom, gegebenenfalls zusammen mit leicht siedenden Nebenprodukten der Isomerisierung, an. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird dieser Kopfstrom über eine Leitung in einen Kondensator geführt, auskondensiert und über eine weitere Leitung ausgeschleust. Dabei kann vorzugsweise ein Teil des Kondensats wieder als Rücklauf in die Destillationskolonne gegeben werden. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Menge des Teiles des Kondensats, die wieder auf die Kolonne gegeben wird, mehr als 50 % des Kondensats, vorzugsweise mehr als 90 % des Kondensats. Auf diese Weise kann durch

den internen Rücklauf in der Kolonne ein vorteilhaftes Konzentrationsprofil eingestellt werden.

Die erfindungsgemäße Isomerisierung wird an einem homogenen Katalysator durchgeführt, der vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe der C1- bis C20-Mono- und Diamine, vorzugsweise der C4- bis C9-Diamine, besonders bevorzugt Hexylamin. Darüber hinaus kann als homogener Katalysator eine ionische Flüssigkeit, verwendet werden, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Brönstedt-Säure-Addukten von organischen stickstoffhaltigen Substanzen.

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform nach einer der Ausführungsformen I bis III kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Isomerisierung in ein Gesamtverfahren integriert sein, in dem man

15

a) 3-Pentennitril oder eine Mischung, enthaltend 3-Pentennitril, in Gegenwart eines Nickel(0) enthaltenden Katalysators nach an sich bekannten Verfahren zu Adipodinitril hydrocyaniert unter Erhalt von cis-2-Pentennitril als Nebenprodukt,

20

b) von der Produktmischung cis-2-Pentennitril ganz oder teilweise gegebenenfalls mit anderen Stoffen aus der Hydrocyanierung zusammen abtrennt, beispielsweise durch Destillation,

25

c) cis-2-Pentennitril aus Schritt b) nach dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen I bis III isomerisiert unter Erhalt mindestens eines Sumpfstroms, enthaltend trans-3-Pentennitril, gegebenenfalls weiteren Verbindungen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus trans-2-Pentennitril, 4-Pentennitril und cis-3-Pentennitril, und eines Kopfstroms, enthaltend nicht isomerisiertes cis-2-Pentennitril und gegebenenfalls leichter als trans-3-Pentennitril siedenden Verbindungen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus C5-Nitrilen, beispielsweise Z-2-Methyl-2-butennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril, Valeriansäurenitril sowie andere aus der Hydrocyanierung stammende leichter als trans-3-Pentennitril siedende Komponenten,

30

35

d) von dem in Schritt c) erhaltenen Sumpfstrom gegebenenfalls enthaltenes cis-2-Pentennitril abtrennt, beispielsweise durch Destillation, und in Schritt c) zurückführt unter Erhalt eines Reststroms,

40

e) den in Schritt d) erhaltenen Reststrom, gegebenenfalls unter geeigneter Abtrennung des gegebenenfalls enthaltenen Isomerisierungskatalysators, vorzugsweise destillativ, ganz oder teilweise in Schritt a) zurückführt.

Der Sumpfstrom aus c) kann einen Restanteil an cis-2-Pentennitril enthalten. Dieser ist vorzugsweise kleiner 10 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 1 Gew.-%, bezogen auf den Sumpfstrom.

5

Der Kopfstrom aus c) kann einen Restanteil trans-3-Pentennitril enthalten. Dieser ist vorzugsweise kleiner 10 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 5 Gew.-%, bezogen auf den Kopfstrom.

- 10 Vorzugsweise kann man in Schritt a) als Nickel(0) enthaltenden Katalysator einen solchen einsetzen, der neben Nickel(0) weiterhin einen einbindigen oder einen mehrbindigen oder ein Gemisch aus ein- und mehrbindigen Liganden, besonders bevorzugt einen einbindigen und einen Chelatliganden, insbesondere bevorzugt einen Chelatliganden, der mehrere, wie zwei oder drei, zur Bindung an das besagte Nickel(0) fähige
- 15 dreibindige Phosphoratom, die unabhängig voneinander als Phosphin, Phosphinit, Phosponit oder Phosphit vorliegen können, aufweist. Besonders vorteilhaft sollte der Katalysator weiterhin eine Lewisäure enthalten. Derartige Katalysatorsysteme sind an sich bekannt.

- 20 Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

Ausführungsbeispiel:

- 25 Homogen katalysierte Isomerisierung von cis-2-Pentennitril in einem Gemisch mit trans-3-Pentennitril.

Die nachfolgenden Beispiele 1 und 2 sollen die Isomerisierbarkeit mit Zusatz einer homogen gelösten Substanz verdeutlichen.

- 30 Beispiel 1:

Durchführung:

- 35 In einem Dreihalskolben werden 30 g cis-2-Pentennitril (gaschromatographische Analyse in Flächen-%: 98,74 % cis-Pentennitril, 0,64 % Z-2-Methyl-2-butennitril, 0,40 % trans-2-Pentennitril, 0,22 % 4-Pentennitril) vorgelegt. Dem cis-2-Pentennitril wird anschließend eine definierte Menge Hexylamin zugesetzt. Über einen Hals wird ein Thermometer in den Kolben geführt, auf den mittleren Hals wird ein Rückflusskühler aufgesetzt und am dritten Hals wird der Kolben mit einem Septum zur Probennahme
- 40 während des Versuches verschlossen. Die Apparatur wird vor und während des Versuches mit Argon gespült. Der Kolben wird nach dem Verschließen in einem Ölbad auf eine Innentemperatur von 100 °C temperiert. In regelmäßigen Abständen werden Pro-

ben über das Septum mit einer Spritze gezogen und mittels Gaschromatographie analysiert. Zu Versuchsbeginn liegt eine klare farblose Phase vor, nach Versuchsende liegt immer noch eine klare Phase vor, die nun leicht gelb gefärbt ist. Hexylamin ist auf der im Gaschromatographen verwendeten Stabilwax-Säule nicht gängig, weshalb die Nitrile nahezu 100 % der GC-Peaks verursachen. Alle Komponenten mit höheren Retentionszeiten als trans-3-Pentennitril werden unter der Komponente Hochsieder zusammengefasst.

In diesem Beispiel wird der Versuch mit Zugabe von 6,0 g Hexylamin durchgeführt.

Verwendete Abkürzungen:

Z2M2BN: Z-2-Methyl-2-butennitril

C2PN: cis-2-Pentennitril

T2PN: trans-2-Pentennitril

4PN: 4-Pentennitril

T3PN: trans-3-Pentennitril.

Ergebnis

Laufzeit	Z2M2BN	C2PN	T2PN	4PN	T3PN	Hochsieder
0 h	0,64 %	98,74 %	0,40 %	0,22 %	0,00 %	0,00 %
2 h	0,64 %	93,01 %	1,02 %	4,14 %	0,82 %	0,37 %
4 h	0,64 %	88,09 %	2,03 %	7,36 %	1,18 %	0,71 %
6 h	0,64 %	83,65 %	3,24 %	10,09 %	1,36 %	1,02 %

Beispiel 2:

Durchführung:

Wie in Beispiel 1 beschrieben.

In diesem Beispiel wird der Versuch mit Zugabe von 15,0 g Hexylamin durchgeführt.

Ergebnis

Laufzeit	Z2M2BN	C2PN	T2PN	4PN	T3PN	Hochsieder
0 h	0,63 %	98,10 %	0,46 %	0,53 %	0,00 %	0,00 %
2 h	0,62 %	80,63 %	4,15 %	11,42 %	1,30 %	1,58 %
4 h	0,61 %	70,42 %	7,88 %	16,45 %	1,53 %	3,13 %
6 h	0,61 %	62,77 %	11,51 %	18,97 %	1,60 %	4,53 %

- 5 Die Beispiele 1 und 2 zeigen, dass aufgrund des Zusatzes an Hexylamin die Bildung von Isomeren des cis-2-Pentennitrils stattfindet. Dabei ist Hexylamin homogen gelöst.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Isomerisierung von Pentennitril in einem Eduktstrom, dadurch gekennzeichnet, dass die Isomerisierung an mindestens einem in dem Eduktstrom homogen gelösten Katalysator stattfindet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril isomerisiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in einer Apparateverschaltung, umfassend mindestens einen Reaktor und mindestens eine Destillationsvorrichtung, durchgeführt wird, wobei die Reaktoren, falls mehr als ein Reaktor verwendet wird, unmittelbar hintereinander geschaltet sind und die Destillationsvorrichtungen, falls mehr als eine Destillationsvorrichtung verwendet wird, unmittelbar hintereinander geschaltet sind und wobei die mindestens eine Destillationsvorrichtung hinter dem mindestens einen Reaktor angeordnet ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in mehr als einer Apparateverschaltung durchgeführt wird, wobei die einzelnen Apparateverschaltungen hintereinander in Reihe angeordnet sind und die einzelnen Apparateverschaltungen mindestens einen Reaktor und mindestens eine Destillationsvorrichtung umfassen, wobei die Reaktoren der einzelnen Apparateverschaltungen, falls mehr als ein Reaktor in der jeweiligen Apparateverschaltung verwendet wird, unmittelbar hintereinander geschaltet sind und die Destillationsvorrichtungen der einzelnen Apparateverschaltungen, falls mehr als eine Destillationsvorrichtung in der jeweiligen Apparateverschaltung verwendet wird, unmittelbar hintereinander geschaltet sind und wobei die mindestens eine Destillationsvorrichtung hinter dem mindestens einen Reaktor in der jeweiligen Apparateverschaltung angeordnet ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Isomerisierung in einer Destillationskolonne durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Isomerisierung in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit als homogen gelöster Katalysator durchgeführt wird, wobei die ionische Flüssigkeit ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Brönstedt-Säure-Addukten von organischen stickstoffhaltigen Substanzen.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als homogen gelöster Katalysator ein C1- bis C20-Mono- oder -Diamin eingesetzt wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Eduktstrom weitere Komponenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C5-Mononitrilen, C6-Dinitrilen, aliphatischen C1- bis C16-Alkanen, cyclischen C1- bis C16-Alkanen, aliphatischen C1- bis C16-Alkenen, cyclischen C1- bis C16-Alkenen, enthält.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Eduktstrom aus einem Verfahren zur Hydrocyanierung von 3-Pentennitril stammt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C253/30 C07C255/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	VON DOERING, W. ET AL: "CryptoCope Rearrangement of 1,3-Dicyano-5-phenyl-4,4-d2-hexa-2,5-diene . Chameleonic or Centauric ?" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , 121(47), 10967-10975 CODEN: JACSAT; ISSN: 0002-7863, 1999, XP002320829	1,2,7
Y	page 10970, column 1, last paragraph page 10975, column 1, last paragraph - column 2, paragraph 1 -----	1-9
X	US 3 564 040 A (ROLAND GRANVILLE DOWNING ET AL) 16 February 1971 (1971-02-16) column 1, line 63 - line 65 column 2, line 9 - line 61 column 4, line 62 - line 63 claim 1 ----- -/--	1,3,4,8, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 March 2005

Date of mailing of the international search report

30/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fitz, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000770

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 852 325 A (KING C,US) 3 December 1974 (1974-12-03) claim 1 example 1 -----	1,3,8,9
X	EP 1 191 018 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 27 March 2002 (2002-03-27) page 8, line 9 - line 10 examples 16-20 page 5, line 49 - line 53 claim 1 -----	1,3,8,9
Y	US 3 526 654 A (GARY PLANT HILDEBRAND) 1 September 1970 (1970-09-01) cited in the application abstract -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/000770

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3564040	A	16-02-1971	BE 733162 A DE 1930267 A1 FR 2010935 A5 GB 1219995 A NL 6908981 A , B	17-11-1969 18-12-1969 20-02-1970 20-01-1971 16-12-1969
US 3852325	A	03-12-1974	BE 819265 A1 CA 1021350 A1 DE 2441257 A1 FR 2242376 A1 GB 1436511 A IT 1020256 B JP 50050319 A NL 7411458 A	28-02-1975 22-11-1977 06-03-1975 28-03-1975 19-05-1976 20-12-1977 06-05-1975 04-03-1975
EP 1191018	A	27-03-2002	US 5693843 A EP 1191018 A1 AT 214691 T BR 9612181 A CA 2237033 A1 CN 1205685 A , C DE 69620029 D1 DE 69620029 T2 DK 873306 T3 EP 0873306 A1 ES 2171755 T3 JP 2925746 B2 JP 11501672 T PT 873306 T WO 9723446 A1	02-12-1997 27-03-2002 15-04-2002 13-07-1999 03-07-1997 20-01-1999 25-04-2002 31-10-2002 15-07-2002 28-10-1998 16-09-2002 28-07-1999 09-02-1999 31-07-2002 03-07-1997
US 3526654	A	01-09-1970	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C253/30 C07C255/07

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	VON DOERING, W. ET AL: "CryptoCope Rearrangement of 1,3-Dicyano-5-phenyl-4,4-d2-hexa-2,5-diene . Chameleonic or Centauric ?" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , 121(47), 10967-10975 CODEN: JACSAT; ISSN: 0002-7863, 1999, XP002320829	1,2,7
Y	Seite 10970, Spalte 1, letzter Absatz Seite 10975, Spalte 1, letzter Absatz - Spalte 2, Absatz 1	1-9
X	US 3 564 040 A (ROLAND GRANVILLE DOWNING ET AL) 16. Februar 1971 (1971-02-16) Spalte 1, Zeile 63 - Zeile 65 Spalte 2, Zeile 9 - Zeile 61 Spalte 4, Zeile 62 - Zeile 63 Anspruch 1	1,3,4,8, 9
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. März 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fitz, W

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 852 325 A (KING C,US) 3. Dezember 1974 (1974-12-03) Anspruch 1 Beispiel 1 -----	1,3,8,9
X	EP 1 191 018 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 27. März 2002 (2002-03-27) Seite 8, Zeile 9 - Zeile 10 Beispiele 16-20 Seite 5, Zeile 49 - Zeile 53 Anspruch 1 -----	1,3,8,9
Y	US 3 526 654 A (GARY PLANT HILDEBRAND) 1. September 1970 (1970-09-01) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000770

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3564040	A	16-02-1971	BE	733162 A	17-11-1969
			DE	1930267 A1	18-12-1969
			FR	2010935 A5	20-02-1970
			GB	1219995 A	20-01-1971
			NL	6908981 A , B	16-12-1969
US 3852325	A	03-12-1974	BE	819265 A1	28-02-1975
			CA	1021350 A1	22-11-1977
			DE	2441257 A1	06-03-1975
			FR	2242376 A1	28-03-1975
			GB	1436511 A	19-05-1976
			IT	1020256 B	20-12-1977
			JP	50050319 A	06-05-1975
			NL	7411458 A	04-03-1975
EP 1191018	A	27-03-2002	US	5693843 A	02-12-1997
			EP	1191018 A1	27-03-2002
			AT	214691 T	15-04-2002
			BR	9612181 A	13-07-1999
			CA	2237033 A1	03-07-1997
			CN	1205685 A , C	20-01-1999
			DE	69620029 D1	25-04-2002
			DE	69620029 T2	31-10-2002
			DK	873306 T3	15-07-2002
			EP	0873306 A1	28-10-1998
			ES	2171755 T3	16-09-2002
			JP	2925746 B2	28-07-1999
			JP	11501672 T	09-02-1999
			PT	873306 T	31-07-2002
			WO	9723446 A1	03-07-1997
US 3526654	A	01-09-1970	KEINE		